

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HEINZ-JOACHIM BELT ET AL  
Serial No.: not yet assigned  
Filed: June 25, 2003  
Title: METHOD OF PRODUCING HOMOGENEOUS GAS MIXTURES

CLAIM OF CONVENTION PRIORITY

**Mail Stop**

Commissioner for Patents  
P.O.Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent application:


Fed. Rep. of Germany  
Application No. 102 29 041.5,  
filed June 28, 2002,

and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit of the filing date of said foreign application pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

In support of this claim, a duly certified copy of said foreign application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

June 25, 2003

  
\_\_\_\_\_  
J. D. Evans  
Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 29 041.5

**Anmeldetag:** 28. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover/DE

**Bezeichnung:** Herstellung homogener Gasgemische

**IPC:** B 01 F 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trade Mark Office, is written over the printed text "Der Präsident Im Auftrag". The signature is stylized and cursive.

A small, handwritten mark or signature in the bottom right corner of the page.

## Zusammenfassung

Homogene komprimierte Gasgemische mit perfluorierten und/oder teilfluorierten Kohlenwasserstoffen und einem Gas geringerer Dichte, können hergestellt werden, wenn man eine Mischstation verwendet, die mindestens folgende Komponenten umfaßt: eine Gasvormischung, in welcher die getrennt vorliegenden Gase zusammengeführt werden; damit verbunden ein statischer Mischer und/oder ein Puffertank, ein Kompressor, der mit dem Puffertank bzw. dem stationären Mischer verbunden ist; sofern ein Puffertank vorhanden ist, eine Rückführungsleitung vom Kompressorausgang zum Puffertank.

Herstellen lassen sich z. B. Gemische von perfluorierten und/oder teilfluorierten Kohlenwasserstoffen und/oder Ether und/oder inerte Gase z. B. Edelgase  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{SF}_6$ , die beispielsweise als Isoliergas für stromleitende Erdkabel oder als Mischgase für gasisolierte Schaltungen geeignet sind. Mit dem Verfahren können große Durchflußmengen verarbeitet werden. Massendurchflußmesser sorgen für hohe Genauigkeit und Zuverlässigkeit.

Offenbart wird auch eine mobile Mischstation zur Anwendung in diesem Verfahren.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von homogenen komprimierten Gasgemischen, wobei man die getrennt voneinander vorliegenden Gase unter Bildung eines inhomogenen Gasgemisches vorvermischt, das inhomogene Gasgemisch in einen statischen Mischer und/oder Puffertank leitet, das Gasgemisch aus dem Mischer bzw. Puffertank in einen Kompressor leitet und aus dem Kompressor ein im wesentlichen homogenes komprimiertes Gasgemisch abzieht, dadurch gekennzeichnet, daß Gasgemische, aus perfluorierten und/oder teilfluorierten Kohlenwasserstoffen und/oder Ether mit  $\text{SF}_6$  und/oder inerten Gasen, vorzugsweise Edelgase  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  erzeugt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische erzeugt, die perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe und  $\text{N}_2$  enthalten oder daraus bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als perfluorierte oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{OCHF}_2$  oder deren Mischungen eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Kompressor ein Gasgemisch mit einem Druck von bis zu 13 bar abgibt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Puffertank verwendet und in die Rückführungsleitung ein Regelventil eingebaut ist, welches die Gasgemischrückführung auf einen gewünschten Volumenanteil des abgegebenen komprimierten Gases einregelt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man homogene komprimierte Gasgemische erzeugt, wobei der

Wert der Zusammensetzung maximal um  $\pm 0,7$  Vol.-% von demjenigen Wert abweicht, der bei idealer Durchmischung vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu vermischende Gasströme unter Verwendung von Massendurchflußmessern regelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man es unter Verwendung einer mobilen Mischstation durchführt.

9. Verwendung des nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Gasgemisches als Isoliergas in stromleitenden Erdkabeln oder gasisolierten Schaltanlagen.

Solvay Fluor und Derivate GmbH  
30173 Hannover

Herstellung homogener Gasgemische

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen homogenen, komprimierten Gasgemischen die perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe enthalten und eine dabei verwendbare, insbesondere mobile, Mischstation.

Im Prinzip kann man getrennt voneinander vorliegende Gase einfach dadurch in ein homogenes Gasgemisch überführen, indem man die Gase in einen Behälter überführt und eine ausreichend lange Zeit abwartet, bis sich durch Diffusion ein entsprechend homogenes Gasgemisch eingestellt hat. Da hierfür jedoch extrem lange Zeiträume benötigt werden, ist ein solches Verfahren technisch nicht einsetzbar. Natürlich wird auch eine Vermischung beobachtet, wenn man Gasströme in einen stationären Mischer und/oder eine gemeinsame Leitung einleitet. Jedoch ist die Durchmischung dabei nicht immer so, daß man die erzielten Gemische als "homogen" betrachten kann, insbesondere dann, wenn man Gase mit hohem Dichteunterschied miteinander vermischen will, beispielsweise solche, die perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe enthalten. Solche Gasgemische können beispielsweise als Isoliergas für stromleitende Erdkabel oder in gasisolierten Schaltungen eingesetzt werden. Ein besonderes Problem dabei ist, daß die Gasgemische (die in sehr großen Mengen benötigt werden) zweckmäßig vor Ort erzeugt werden müssen. Wollte man nämlich in einer Fabrik vorfabrizierte Gasgemische verwenden, müßte man diese in Gasflaschen unter hohem Druck transportieren, um die Transportkosten möglichst gering zu halten; dies ist jedoch nicht möglich, da dann der Anteil an fluorierten Kohlen-

wasserstoffen auskondensiert und eine entsprechende Entmischung eintreten würde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem man homogene komprimierte Gasgemische mit fluorierten Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen mit hohem Dichteunterschied erzeugen kann. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, eine dafür verwendbare Mischstation, insbesondere eine dafür verwendbare mobile Mischstation anzugeben. Eine weitere Aufgabe war die Angabe einer gegen Schmutz und Witterungseinflüsse geschützten Mischstation. Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Mischstation gelöst.

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung von im wesentlichen homogenen komprimierten Gasgemischen aus getrennt voneinander vorliegenden Gasen, als fluorierte Kohlenwasserstoffe, Verbindungen aus der Gruppe der perfluorierten und/oder teilfluorierten Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Als fluorierte Verbindungen im Sinne der Erfindung sind perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die sich druckverflüssigen lassen, insbesondere solche Verbindungen, die bei 50 °C einen Dampfdruck <30 bar (abs.) entwickeln. Geeignete Vertreter dieser Stoffklassen sind z. B. R218 ( $C_3F_8$ ), R125 ( $CHF_2CF_3$ ), R227ea ( $CF_3CHFCF_3$ ), R134a ( $CH_2FCF_3$ ), R143a ( $CH_3CF_3$ ), R404 (R125/R143a/R134a), R23 ( $CHF_3$ ), R14 ( $CF_4$ ), R116 ( $CF_3CF_3$ ), E125 ( $CF_3OCHF_2$ ). Als Mischungspartner sind z. B.  $SF_6$ , inerte Gase, z. B. Edelgase  $CO_2$  oder  $N_2$  geeignet.

Das Verfahren sieht vor, daß man die getrennt voneinander vorliegenden Gase unter Bildung eines inhomogenen Gasgemisches vorvermischt, das inhomogene Gasgemisch in einen statischen Mischer und/oder Puffertank leitet, Gasgemisch aus dem Puffertank bzw. dem statischen Mischer in einen Kompres-

sor leitet und aus dem Kompressor im wesentlichen homogenes komprimiertes Gasgemisch abgibt, wobei man, sofern ein Puffertank vorgesehen ist, einen Teil des aus dem Kompressor abgegebenen, im wesentlichen homogenen komprimierten Gasgemisches über eine Rückführungsleitung in den Puffertank rückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, homogen vermischte Gasgemische am Ort der Verwendung herzustellen. Es ist deshalb nicht mehr notwendig, Gasgemische homogen gemischt ab Fabrik zu liefern. Ein weiterer Vorteil ist es, daß große Durchflußmengen (beispielsweise oberhalb von  $200 \text{ Nm}^3$  pro Stunde!) verarbeitet werden können; dabei ist der Grad der Vermischung unabhängig von den Querschnitten der verwendeten Leitungen. Eine dosierte Abgabe des fertigen homogenen Gasgemisches ist möglich.

Sieht man einen statischen Mischer und einen Puffertank vor, ist es vorteilhaft, das Gas zunächst durch den statischen Mischer und dann durch den Puffertank zu führen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform führt man das Verfahren unter Verwendung eines Puffertanks durch und baut in die Rückführungsleitung ein Regelventil ein. Mit diesem Regelventil wird die Rückführung eines Teiles des Gasgemisches auf den gewünschten Wert eingeregelt. Diese Ausführungsform weist den Vorteil auf, daß der Kompressor unter Gasballast gefahren werden kann und zusätzlich die Durchmischung noch weiter verbessert wird. Das Regelventil kann beispielsweise so eingestellt werden, daß ein vorgegebener Anteil des Volumens des aus dem Kompressor abgegebenen komprimierten Gases rückgeführt wird.

Zweckmäßig sieht man eine Sicherheitseinrichtung vor, die das Erreichen der Füllgrenze im zu füllenden Stromkabel oder der zu füllenden Druckgasflasche registriert und den



Kompressor abschaltet. Es kann sich z. B. um ein Überdruckventil handeln, welches ab einem vorgegebenen Druck öffnet und zweckmäßig den Kompressor abschaltet. Die Überdruckleitung kann mit dem Puffertank verbunden sein. Auf diese Weise bleibt das abgeblasene Gas im Kreislauf.

Der Kompressor wird so einreguliert, daß er ein Gasgemisch mit dem gewünschten Druck liefert. Die vorgenannten Gasgemische gibt man vorteilhaft mit einem Druck von 1 bis 13 bar absolut ab. Insbesondere liegt der Druck im Bereich von 4 bis 9 bar absolut.

Ölfrei arbeitende Kompressoren, insbesondere Membrankompressoren, aber auch Kolbenkompressoren, werden mit Vorteil eingesetzt.

Die Regelung der Gasmengen, die zugeführt werden, im Gasgemische bestimmter Zusammensetzung zu bilden, wird bevorzugt über Massendurchflußmesser vorgenommen. Dies ist gerade bei Gasen mit hohem Dichteunterschied von Vorteil; die Gasmengen können trotz variabler Temperaturen (Einflüsse der Tages- oder Jahreszeit) exakt geregelt werden.

Bevorzugt kann man das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Gasen verwenden, wobei mindestens eine Gaskomponente druckverflüssigt ist. Als druckverflüssigbare Gase werden vorzugsweise  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{SF}_6$  eingesetzt.

Besonders gut geeignet ist das Verfahren zur Herstellung von homogenen Gasgemischen, die  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  und  $\text{N}_2$  oder  $\text{SF}_6$  enthalten oder daraus bestehen. Solche Gasgemische werden beispielsweise als Isoliergas für stromführende Erdkabel oder in gasisolierten Schaltungen eingesetzt.

In gasisolierten Schaltanlagen oder in gasisolierten Schaltungen werden die erfindungsgemäßen Gasgemische vorzugsweise in Bereichen eingesetzt, wo keine Lichtbögen entstehen.

Besonders gut eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen homogenen komprimierten Gasgemischen. Vorzugsweise weicht der gewünschte Gehalt der Gasmischung in einer gezogenen Probe maximal um  $\pm 0,7$  Vol.-% von demjenigen Wert ab, der bei idealer Durchmischung vorliegt. Gegebenenfalls erhöht man den Anteil des über die Rückführungsleitung in den Puffertank rückgeführten bereits gemischten Gases. Die Analyse kann z. B. über Gaschromatographie erfolgen.

Die Zusammensetzung der Gasgemische kann sich in einem weiten Bereich bewegen. So sind homogene Gasgemische herstellbar, die 5 bis 95 Vol.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Vol.-%, insbesondere 50 bis 95 Vol.-% perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Rest auf 100 Vol.-% ist dementsprechend die andere Komponente wie z. B.  $\text{SF}_6$  oder ein inertes Gas, vorzugsweise  $\text{N}_2$ .

Mischungen, die nur teilfluorierte und perfluorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, wie Mischungen aus 20 Vol.-% R218 und 80 Vol.-% R125, sind ebenfalls herstellbar und eignen sich als Isoliergas.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man ein perfluorierte und/oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffe und  $\text{N}_2$  enthaltendes oder daraus bestehendes Gasgemisch erzeugt und dieses als Isolatorgas in stromleitende Erdkabel oder gasisolierten Schaltanlagen einleitet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Mischstation, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens brauchbar zur Erzeugung von Gasgemischen mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen und wesentlich leichteren Gasen ist. Diese Mischstation weist folgende Bauteile auf: mindestens 2 Zuführungsleitungen zur Zuführung der zu vermischenden Gase; eine Gasleitung zur gemeinsamen Weiterleitung der vorvermischten Gase; einen stationären Mischer und/oder einen Puffertank, in den die Gasleitung zur gemeinsamen Weiterleitung der vorvermischten Gase mündet; eine Gasleitung, die mit dem Puffertank bzw. stationären Mischer und einem Kompressor verbunden ist, durch welche Gasgemisch aus dem Puffertank bzw. dem stationären Mischer in den Kompressor geleitet wird; ein Kompressor, in welchem das aus dem Puffertank oder stationären Mischer abgeleitete Gasgemisch komprimiert und homogenisiert wird; eine Entnahmeleitung zur Ableitung des homogenen komprimierten Gasgemisches aus dem Kompressor; sofern ein Puffertank vorhanden ist, eine Rückführungsleitung, die mit der Entnahmeleitung aus dem Kompressor und dem Puffertank verbunden ist; ein Regelventil in der Rückführungsleitung. Die Zuführungsleitungen der zu vermischenden Gase können über ein T-Stück mit der Gasleitung zur gemeinsamen Weiterleitung der Gase verbunden sein. Eine bevorzugte Ausführungsform der Mischstation weist einen Puffertank und eine Rückführungsleitung mit Regelventil auf. Figur 1 zeigt eine einfache Mischstation. Sie umfaßt:

2 Zuführungsleitungen (1,2); 2 Ventile (3,4) zur Regulierung der Gasdurchflußmenge; Gasleitung (5) zur Weiterleitung der vorvermischten Gase; Puffertank (6); Kompressor (7); Gasleitung (8) zwischen Puffertank (6) und Kompressor (7); Entnahmeleitung (9); Rückführungsleitung (10) zwischen Puffertank und Kompressor; Regelventil (11) in der Rückführungsleitung; Ventil (12) zur Regulierung der Entnahmemenge des homogenen Gasgemisches.

Die Mischstation kann weitere nützliche Bauteile wie ein oder mehrere Manometer, Druckminderer, Durchflußmesser, Über-

druckventile, automatische Absteller für den Kompressor, Abnahmestellen für Probeentnahme oder eine Abnahmestelle für die homogene Gasmischung aufweisen. Besonders vorteilhaft weist die Vorrichtung Massendurchflußmesser auf, um die Gas-mengen einzuregeln. Eine solche Vorrichtung liefert unabhängig von der Temperatur (Tageszeit, Jahreszeit), bei der sie betrieben wird, exakte Ergebnisse - trotz der hohen Gasdichteunterschiede.

Die Mischstation kann weiterhin umfassen: mindestens eine Halterung zur Aufnahme von Druckgasflaschen eines oder mehrerer der unvermischten Gase; Anschluß einer Druckgasflasche zur Einfüllung des homogenen komprimierten Gasgemisches; mindestens eine Halterung für eine solche Druckgasflasche.

Außerdem kann sie Mittel zum Schutz gegen Außeneinflüsse aufweisen. Es können beispielsweise Aufbauten mit einer Plane vorgesehen sein, die Schmutz und Witterungseinflüsse von ihr fernhalten.

Die Mischstation kann mobil ausgeführt sein. Sie umfaßt dann die vorstehend beschriebene Mischstation und ein Fahrge-stell, auf welchem die Mischstation montiert ist. Beispielsweise kann das Fahrgestell ein Lastkraftwagen oder LKW-Anhänger sein. Dies hat den Vorteil, daß die Mischstation entsprechend der Verlegung der zu isolierenden Erdkabel weiterbewegt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand von Fig. 2/2 weiter erläutert. Die fluorierten Kohlenwasserstoffe und Stickstoff werden aus dem Tank (ST) bzw. dem Stickstoff-Tank (NT) über Verdampfer (V), Manometer (M) und Druckminderer (D) in einen Gasmischer (G) eingeleitet. Der Druck zwischen Manometer und Druckminderer beträgt 9 bis 15 bar. Im Gasmischer werden die beiden Gase über Massendurchflußmesser und Dros-

selventile in eine gemeinsame Leitung (5) eingeleitet. Der Differenzdruck zwischen (M) und dem statischen Mischer (F) beträgt mindestens 3 bar. Über den statischen Mischer (F) wird das vorgemischte Gas in den Puffertank (6) eingeleitet und aus dem Puffertank in den Kompressor (7) über die Leitung (8) eingebracht. Ein Teil des über die Leitung (9) dem Kompressor entnommenen Gases wird über die Leitung (10) und das Regelventil (11) in den Puffertank zurückgeführt. Der Druck in der Leitung (9) beträgt bis 13 bar (d. h. 14 bar absolut). Über die Probeentnahmestellen (13, 13') und (13'') können Gasproben zur Analyse entnommen werden. Die Durchflußmenge in der Leitung (9) beträgt von 5 bis 250 Nm<sup>3</sup>/h. Über die Leitung (9) wird homogenes Gasgemisch in eine, hier nicht eingezeichnete, Gasflasche eingefüllt. Das Regelventil (11) wird so eingestellt, daß der gewünschte Durchmischungsgrad erzielt wird - je mehr Volumenanteil zurückfließt, desto idealer die Durchmischung, aber natürlich um so geringer auch die Abgabemenge an komprimiertem Gasgemisch. Das komprimierte Gas wird über das Absperrventil (14) an den zu befüllenden Gegenstand (z. B. ein Stromkabel, eine Schaltanlage oder eine Druckgasflasche) abgegeben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

Die Durchflußmengen aus dem Tank bzw. dem Stickstoff-Tank wurden so eingeregelt, daß das Volumenverhältnis von C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>:N<sub>2</sub> genau 40:60 betrug. Proben, die direkt hinter dem Gaspuffertank und aus der Gasflasche gezogen wurden, wiesen jeweils einen Gehalt von 40 Vol.-% C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> und 60 Vol.-% N<sub>2</sub> hin und belegen eine optimale Durchmischung.

**Beispiel 2:**

Der Versuch wurde unter Einstellung eines Volumenverhältnisses von 50:50 wiederholt. Eine hinter dem Puffertank gezogene Probe enthielt jeweils 50 Vol.-% der Mischungskomponenten.

**Beispiele 3 - 7:**

Bsp.	Komponente 1	Komponente 2	Mischungsverhältnis	Ergebnis
3	R125	SF <sub>6</sub>	80:20	homogene Gasmischung
4	R404A	SF <sub>6</sub>	80:20	homogene Gasmischung
5	R404A	N <sub>2</sub>	50:80	homogene Gasmischung
6	E125	SF <sub>6</sub>	70:30	homogene Gasmischung
7	R218	N <sub>2</sub>	20:80	homogene Gasmischung
8	R218	R125	20:80	homogene Gasmischung
9	R227	R125	50:50	homogene Gasmischung

In allen Beispielen konnte die Abweichung von  $\pm 0,7$  Vol.-% der eingestellten Mischung eingehalten werden.

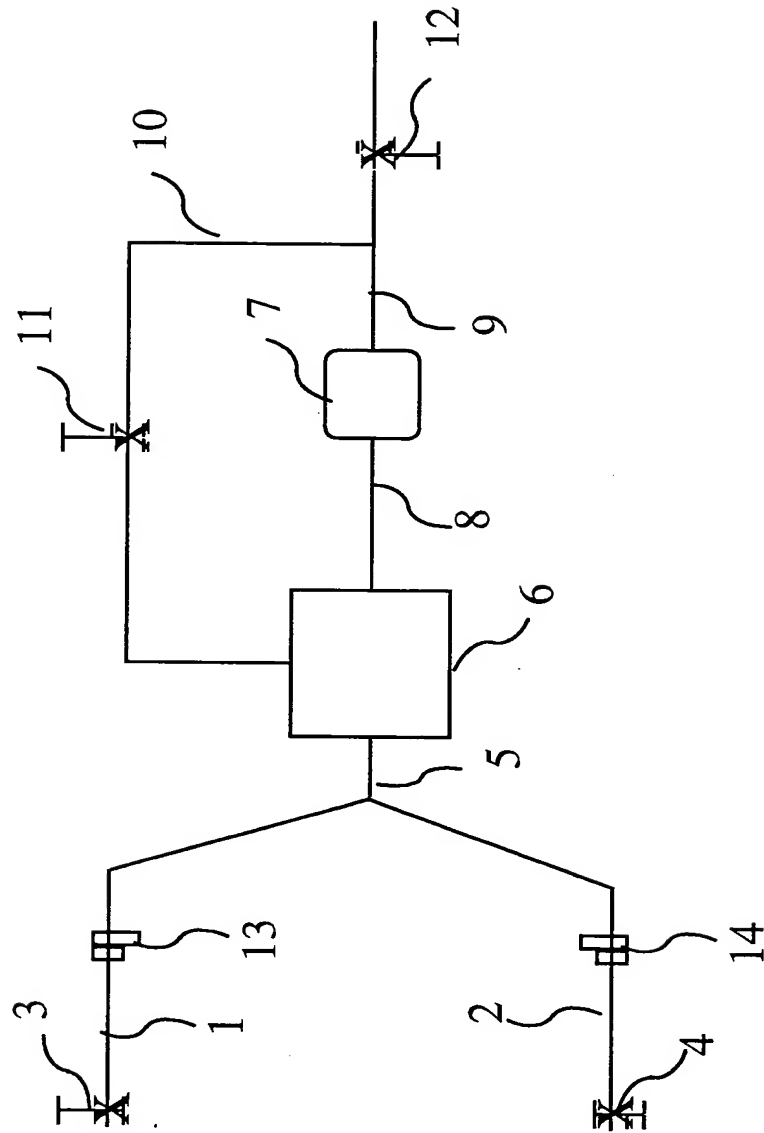


Fig. 1

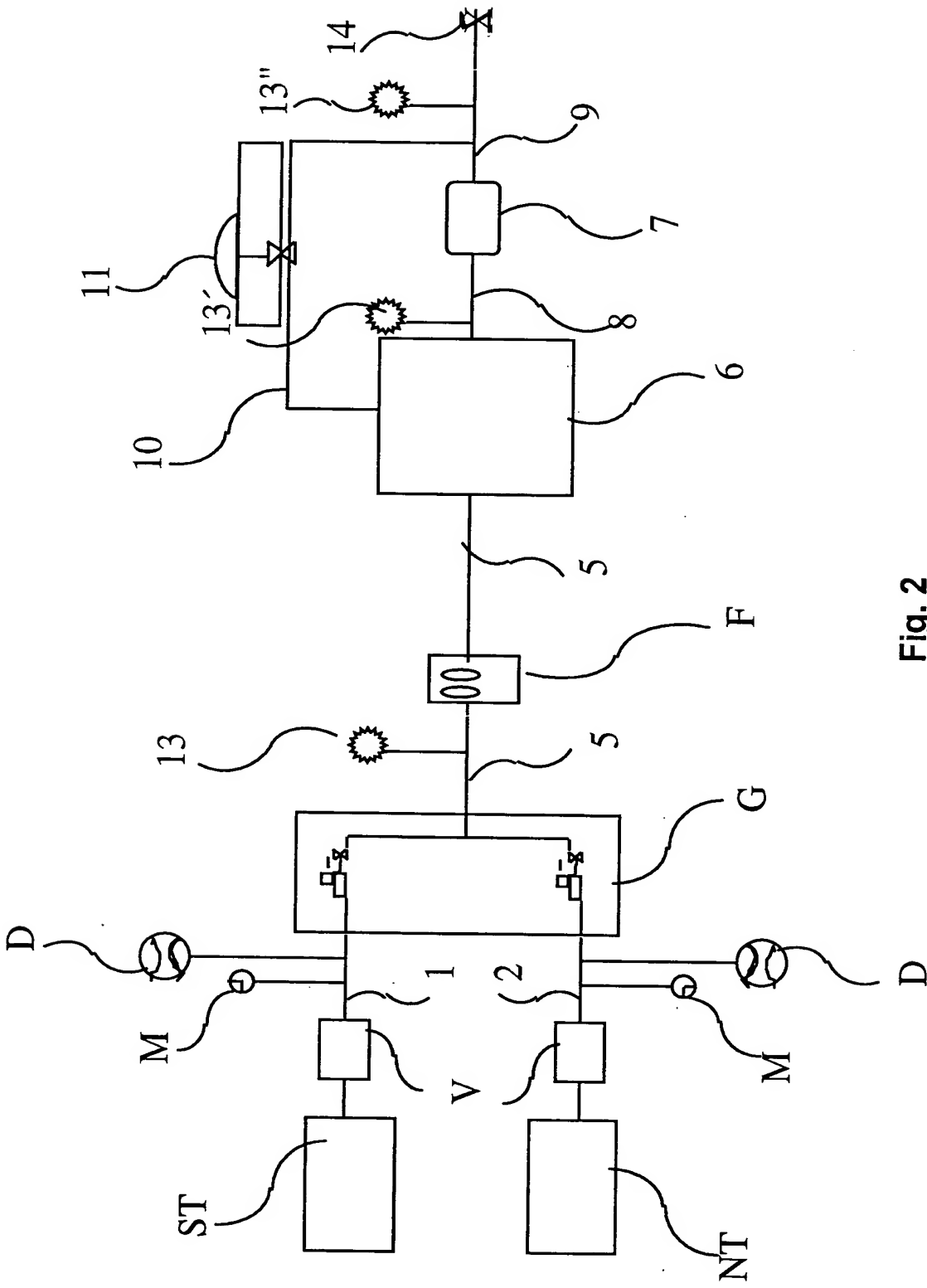


Fig. 2